

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-262667

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl.

B01J 31/22  
C08G 61/08  
// C07F 15/00

(21)Application number : 10-256943

(71)Applicant :

CALIFORNIA INST OF TECHNOL

(22)Date of filing : 10.09.1998

(72)Inventor :

GRUBBS ROBERT H  
NGUYEN SONBINH T

(30)Priority

Priority number : 94 282826  
94 282827Priority date : 29.07.1994  
29.07.1994

Priority country : US

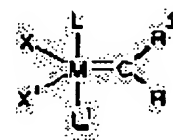
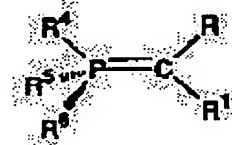
US

## (54) PREPARATION OF HIGH ACTIVITY RUTHENIUM OR OSMIUM METAL CARBENE COMPLEX FOR OLEFIN METATHESIS REACTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ruthenium or osmium carbene compd. stable in the presence of various functional groups and usable in olefin metathesis reactions on non-distorted cyclic and acyclic olefins by reacting a compd. represented by a specified formula with a specified phosphorane in the presence of a solvent.

SOLUTION: A compd. represented by the formula (XX1MLnML1m)p (I) is reacted with a phosphorane represented by formula II in the presence of a solvent to prepare the objective carbene compd. represented by formula III. In the formula, M is Os or Ru; R and R1 are H, 2-20C alkenyl or the like; X and X1 are independently selected from an anionic ligand; L and L1 are independently selected from a phosphine of a neutral electron donor or the like and at least one of the alkyl groups is sec. alkyl or cycloalkyl; R4-R6 are independently selected from groups consisting of 1-6 alkyl group or phenyl group; (n) and (m) are independently 0-4; and (p) is an integer of  $\geq 1$ . The carbene compd. can be used in various olefin metathesis reactions.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3352035

[Date of registration] 20.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-262667

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>  
B 0 1 J 31/22  
C 0 8 G 61/08  
// C 0 7 F 15/00

識別記号

F I  
B 0 1 J 31/22 Z  
C 0 8 G 61/08  
C 0 7 F 15/00 A  
D

審査請求 有 請求項の数16 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-256943  
(62) 分割の表示 特願平8-506678の分割  
(22) 出願日 平成7年(1995) 7月28日

(31) 優先権主張番号 08/282826  
(32) 優先日 1994年7月29日  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)  
(31) 優先権主張番号 08/282827  
(32) 優先日 1994年7月29日  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 598128421  
カリフォルニア インスティテュート オ  
ブ テクノロジー  
アメリカ合衆国, 91125 カリフォルニア  
州 バサデナ, イースト カリフォルニア  
ブールヴァード 1201  
(72) 発明者 グラップス, ロバート エイチ.  
アメリカ合衆国, 91030 カリフォルニア  
州 サウスバサデナ, スプリース ストリ  
ート 1700  
(74) 代理人 弁理士 平木 祐輔 (外2名)

最終頁に続く

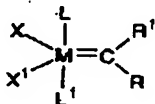
(54) 【発明の名称】 オレフィンメタセシス反応用高活性ルテニウムまたはオスミウム金属カルベン錯体の製造法

(57) 【要約】

【課題】種々の官能基の存在下で安定でありオレフィン  
メタセシス反応の触媒に使用できるルテニウムおよびオ  
スミウムカルベン化合物の製造法を提供すること。

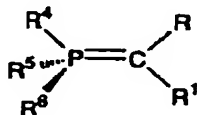
【解決手段】式：

【化1】



で表される触媒の製造方法であって、式 (X X' M L<sub>n</sub> L<sub>n'</sub>)<sub>n</sub> の化合物を式：

【化2】

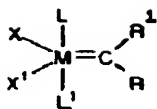


で表されるホスホランと反応させることを含む方法。

【特許請求の範囲】

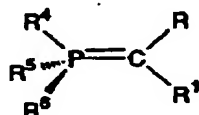
【請求項 1】 式：

【化1】



で表される触媒の製造方法であって、式 (X<sup>1</sup>ML<sub>n</sub>L<sup>1</sup>)<sub>n</sub> の化合物を式：

【化2】



で表されるホスホランと反応させることを含み、前記式中、MはOsまたはRuであり；RおよびR'は同一の、または異なる基であって、(a) 水素、(b)  $C_1-C_{10}$ アルケニル基、 $C_1-C_{10}$ アルキニル基、 $C_1-C_{10}$ アルキル基、アリール基、 $C_1-C_{10}$ カルボキシレート基、 $C_1-C_{10}$ アルコキシ基、 $C_1-C_{10}$ アルケニルオキシ基、 $C_1-C_{10}$ アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、 $C_1-C_{10}$ アルコキシカルボニル基、 $C_1-C_{10}$ アルキルチオ基、 $C_1-C_{10}$ アルキルスルホニル基若しくは $C_1-C_{10}$ アルキルスルフィニル基、または(c)  $C_1-C_8$ アルキル基、ハロゲン、 $C_1-C_8$ アルコキシ基、非置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、 $C_1-C_8$ アルキル置換フェニル基若しくは $C_1-C_8$ アルコキシ置換フェニル基により置換されている、(b)に挙げられた基のうちの一つであり；R'、R'およびR''は同一の、または異なる、置換されたまたは置換されない炭化水素であり、該炭化水素はアリール基、 $C_1-C_8$ アルキル基、 $C_1-C_8$ アルコキシ基およびフェノキシ基からなる群から選択され、該炭化水素の置換基はハロゲン、 $C_1-C_8$ アルキル基、 $C_1-C_8$ アルコキシ基、非置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、 $C_1-C_8$ アルキル置換フェニル基および $C_1-C_8$ アルコキシ置換フェニル基からなる群から選択され；XおよびX'は同一の、または異なる陰イオン性リガンドであり；LおよびL'は同一の、または異なる中性の電子供与体であり；nおよびmは独立に0~4であり、但しn+m=2、3若しくは4であり；pは1以上の整数である、前記方法。

【請求項2】RおよびR'が独立に水素、並びに置換された置換基および置換されない置換基から選択され、ここで該置換基はビニル基、 $C_1-C_3$ アルキル基、フェニル基、 $C_2-C_3$ アルコキシカルボニル基、 $C_1-C_3$ カーボキシレート基、 $C_1-C_3$ アルコキシ基およびフェノキシ基からなる群から選択され、該置換基の置換基は $C_1-C_3$ アルキル基、ハロゲン、 $C_1-C_3$ アルコキシ基、非置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、 $C_2-C_3$

10

20

30

40

50

アルキル置換フェニル基および  $C_1 - C_3$ 、アルコキシ置換フェニル基からなる群から選択され；  $L$  および  $L^1$  は同一であるかまたは異なり、かつ式  $PR^7R^8R^9$ （式中、 $R^7$  は第二級アルキル基若しくはシクロアルキル基であり、 $R^8$  および  $R^9$  は同一の、または異なる、アリール基、 $C_1 - C_{10}$ 、第一級アルキル基、第二級アルキル基若しくはシクロアルキル基である。）を有し；  $X$  および  $X^1$  は独立にハロゲン、水素、並びに置換された部分および置換されない部分から選択され、該部分がジケトンエート基、 $C_1 - C_{10}$ 、アルキル基、アリール基、 $C_1 - C_{10}$ 、アルコキシド基、アリールオキシド基、 $C_1 - C_{10}$ 、アルコキシカルボニル基、アリールカルボキシレート基、 $C_1 - C_{10}$ 、カルボキシレート基、アリールスルホネート基、 $C_1 - C_{10}$ 、アルキルスルホネート基、 $C_1 - C_{10}$ 、アルキルチオ基、 $C_1 - C_{10}$ 、アルキルスルホニル基および  $C_1 - C_{10}$ 、アルキルスルフィニル基からなる群から選択され、該部分の置換基が  $C_1 - C_3$ 、アルキル基、ハロゲン、 $C_1 - C_3$ 、アルコキシ基、非置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、 $C_1 - C_3$ 、アルキル置換フェニル基および  $C_1 - C_3$ 、アルコキシ置換フェニル基からなる群から選択される。請求項 1 に記載の方法。

【請求項3】 MはR<sub>u</sub>である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】Rは水素であり、R<sup>1</sup>はアリール基、または、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル、ハロゲン若しくはC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルコキシで置換されたアリール基である、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 $R^1$ 、 $R^3$ および $R^6$ は各々アリアル基である、請求項3に記載の方法。

【請求項6】R'、R'およびR'は各々フェニル基である。請求項5に記載の方法。

【請求項7】Rは水素であり、R<sup>1</sup>はアリール基、または、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、非置換フェニル、ハロゲン置換フェニル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル置換フェニル若しくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ置換フェニルで置換されたアリール基である、請求項3に記載の方法。

【請求項 8】 R は水素であり、R' は 1 つ以上のフェニル置換基で置換されていてもよいビニル基である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項9】LおよびL'は同一であるかまたは異なり、かつP（イソブロピル）、P（シクロペンチル）、またはP（シクロヘキシル）、である、請求項3に記載の方法。

【請求項10】XおよびX'は独立にCl、Br、I、ベンゾエート基、アセチルアセトネート基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>カルボキシレート基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基、フェノキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキルチオ基、アリール基およびC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキルスルホネート基からなる群から選択される。請求項3に記載の方法。

【請求項 11】 X および X' はともに C1 である、請求

項 10 に記載の方法。

【請求項 12】R は水素であり；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は各々フェニルであり；X および X<sup>1</sup> はともに Cl であり、並びに L および L<sup>1</sup> は同一であって、P（イソプロピル）、P（シクロペンチル）、および P（シクロヘキシル）、からなる群から選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 13】前記反応を少なくとも 1 種の有機溶媒の存在下で行なう、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】前記溶媒はベンゼンである、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】前記反応を約 -20℃～125℃の温度で行なう、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】前記反応を約 35℃～90℃の温度で行なう、請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高活性で安定なルテニウムまたはオスミウム金属カルベン錯化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】過去 20 年にわたる研究努力により、初期の遷移金属錯体が触媒するオレフィンメタセシス反応については十分な理解が得られてきた。それとは対照的に、中間体の性質および V I I 族の遷移金属触媒の反応機構については、未だにはっきりとしていない。特に、ルテニウムとオスミウムメタセシス中間体の酸化状態および配位子化については知られていない。

【0003】多くのルテニウムおよびオスミウム金属カルベンが文献に報告されている（例えば、Burrell, A. K., Clark, G. R., Rickard, C. E. F., Roper, W. R., Wright, A. H., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1991, Issue 1, pp. 609-614 を参照のこと）。しかし、今日までに単離されている個々のルテニウムおよびオスミウムカルベン錯体は非歪（unstrained）オレフィンに対してメタセシス活性を示さない（Ivin, Olefin Metathesis pp. 34-36, Academic Press: London, 1983）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、種々の官能基の存在下で安定であり、非歪環式および非環式オレフィン上でオレフィンメタセシス反応を触媒するために使用できる、ルテニウムまたはオスミウムカルベン化合物の製造方法を提供することである。

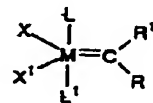
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、種々の官能基の存在下で安定であり、非歪環式および非環式オレフィ

ン上でオレフィンメタセシス反応を触媒するために使用できる、ルテニウムまたはオスミウムカルベン化合物の製造方法に関する。特に、本発明におけるカルベン化合物は、一般式：

【0006】

【化 3】



【0007】（式中、M は Os または Ru であり；R および R<sup>1</sup> は独立して水素、または C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルケニル基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> アルキニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキル基、アリール基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> カルボキシレート基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> アルコキシ基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> アルケニルオキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルコキシカルボニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキルチオ基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキルスルホニル基および C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキルスルフィニル基からなる群から選択される炭化水素基であり；X および X<sup>1</sup> は独立して陰イオン性リガンドから選択され；そして L および L<sup>1</sup> は独立して中性の電子供与体、好ましくはホスフィン、スルホン化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ビリジンおよびチオエーテル、最も好ましくはアルキル基の少なくとも一つが第二級アルキル基またはシクロアルキル基であるトリアルキルホスフィンリガンドから選ばれる。）で表される。

【0008】この炭化水素基はまた C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキル基、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルコキシ基またはフェニル基で置換されていてもよい。別の態様においては、このフェニル基はハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキル基または C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルコキシ基で置換されていてもよい。好ましい態様において前記のトリアルキルホスフィンのアルキル基はすべて第二級アルキル基であるか、またはシクロアルキル基である。さらに好ましい態様において、これらのアルキル基はイソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ネオペンチル基、ネオフェニル基、シクロペンチル基あるいはシクロヘキシル基のいずれかである。

【0009】L および L<sup>1</sup> リガンドがアルキルホスフィンであるカルベン化合物において、このアルキルホスフィンの少なくとも一つのアルキル基の炭素主鎖が第二級アルキル基またはシクロアルキル基である場合、メタセシス活性はより高くなるため、これらの化合物はあらゆるタイプのオレフィンに配位し、メタセシス反応を触媒できることが見いだされている。一方、以前のメタセシス触媒は高度に歪んだオレフィンに参与するメタセシス反応を触媒することしかできなかった。その結果、反応性の劣る触媒を用いることによって実行できない、幅

広い範囲のメタセシス反応が本発明のカルベン化合物を用いることによって行えるようになった。

【0010】本発明のカルベン化合物のいくつかは、金属が形式的に+2の酸化状態にあり、電子数が16で5配位である、現在のところ唯一知られているRuおよびOsカルベン錯体である。官能基によってその働きが抑えられる、現在知られている殆どのメタセシス触媒とは異なり、本発明のカルベン化合物はアルコール、チオール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、アミド、ニトロ酸、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、カルボアルコキシ、およびハロゲンといった官能基の存在下で安定であり、従ってプロトン性溶媒や水性溶媒系で 사용할 ことができる。

【0011】本発明のもう一つの態様において、このカルベン化合物はX、X<sup>1</sup>、L、およびL<sup>1</sup>部分のうちの2、3または4つが共同してキレート多座配位子を形成する形をとることもできる。この態様の一局面において、X、LおよびL<sup>1</sup>は共同してシクロペンタジエニル、インデニル、またはフルオレニル部分を形成することができる。

【0012】本発明のルテニウムまたはオスミウムカルベン化合物は、溶媒の存在下で、一般式(XX<sup>1</sup>ML<sub>n</sub>L<sup>1</sup><sub>m</sub>)。(式中、M、X、X<sup>1</sup>、L、およびL<sup>1</sup>は上記に示したのと同じ意味であり；nおよびmは独立して0~4であり、ただしn+m=2、3または4であり；pは1以上の整数である。)で表される化合物を、一般式：

【0013】

【化4】



【0014】(式中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は独立して、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシカルボニル基、アリール基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>カルボキシレート基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルケニルオキシ基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニルオキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ基、アリールオキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルチオ基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルスルホニル基またはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルスルフィニル基からなる群から選ばれる炭化水素基から選択される。)で表されるシクロプロペンと反応させることにより製造することができる。

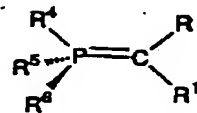
【0015】好ましい態様において、この炭化水素基はC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルコキシ基またはフェニル基で置換されている。好ましい態様において、このフェニル基はハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基またはC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルコキシ基で置換されている。このプロセスの一態様において、X、L、およびL<sup>1</sup>は共同し

て、シクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルからなる群から選択される部分を形成し；それぞれ、水素；C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基、アリール基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>カルボキシレート基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニルオキシ基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシカルボニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルチオ基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルスルホニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルスルフィニル基で置換されていてもよい〔それぞれC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルコキシ基、または、フェニル基(このフェニル基はハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基、またはC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルコキシ基で置換されていてもよい)で置換されていてもよい。〕。

【0016】本発明の化合物のさらなる製造方法は、一般式(XX<sup>1</sup>ML<sub>n</sub>L<sup>1</sup><sub>m</sub>)。で表される化合物を、溶媒の存在下、一般式：

【0017】

【化5】

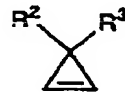


【0018】で表されるホスホランと反応させることを含む。ここで、M、X、X<sup>1</sup>、L、L<sup>1</sup>、n、m、p、R、およびR<sup>1</sup>は上記に示したのと同じ意味であり；そして、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は独立して、アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ基またはフェノキシ基から選択され、それぞれ、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルコキシ基またはフェニル基(このフェニル基はハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基またはC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルコキシ基で置換されていてもよい)で置換されていてもよい。

【0019】上記のルテニウムおよびオスミウム化合物はまた、[(Ar)MXX<sup>1</sup>]<sub>2</sub>二量体錯体を、二当量のホスフィンリガンドおよび一般式：

【0020】

【化6】



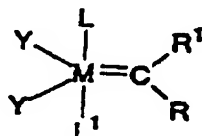
【0021】で表されるシクロプロペンと一工程で反応させることを含む方法によって、好ましく製造できる。ここで、M、X および X<sup>1</sup> は上記と同じ意味であり；Arは芳香族化合物であり、好ましくは二、三、四または六置換ベンゼンであり、最も好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、テトラメチルベンゼンまたはヘキサメチルベンゼンから選択され；そしてホスフィンリガンドは一般式PR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>(ここで、R<sup>7</sup>、

R<sup>0</sup>およびR<sup>0</sup>は独立して置換および非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基、第二級アルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選択される。)により示される。

【0022】本発明のもう一つの態様は、一般式I I:

【0023】

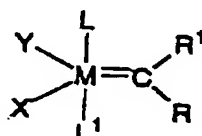
【化7】



【0024】で表される化合物と、一般式I I I:

【0025】

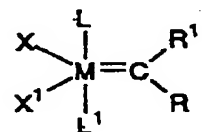
【化8】



【0026】で表される化合物を、一般式I:

【0027】

【化9】

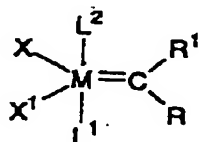


【0028】で表される化合物から製造する方法であって、一般式Iの化合物を、溶媒の存在下、一般式M<sup>0</sup>Yで表される化合物と反応させることを含む方法を含む。ここで、M、R、R<sup>1</sup>、X、X<sup>1</sup>、L、およびL<sup>1</sup>は上記と同じ意味であり、そして、(1) M<sup>0</sup>はLi、NaまたはKであり、YはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシド、アリールアルコキシド、アミドまたはアリールアミド(ただし、それぞれC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基またはハロゲンで置換されていてもよい。)またはジアリールオキシドであり;または(2) M<sup>0</sup>はNaまたはAgであり、YがC<sub>10</sub>, PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>, SbF<sub>6</sub>, ハロゲン、B(アリール)<sub>3</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルスルホネート基またはアリールスルホネート基である。

【0029】本発明のもう一つの態様は、一般式I V

【0030】

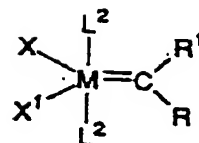
【化10】



【0031】および一般式V:

【0032】

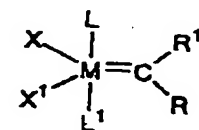
【化11】



【0033】で表される構造の化合物を、一般式I:

【0034】

【化12】



10

20

30

40

50

【0035】で表される化合物から製造する方法であって、一般式Iの化合物を溶媒の存在下でL<sup>2</sup>と反応させることを含む方法を含む。ここで、M、R、R<sup>1</sup>、X、およびX<sup>1</sup>は上記に示したのと同じ意味であり;そしてL、L<sup>1</sup>、およびL<sup>2</sup>は独立して中性電子供与体、好ましくは第二級アルキルまたはシクロアルキルホスフィンリガンドから選択される。

【0036】一般式I I、I I I、I V、およびVの化合物は、一般式Iの化合物の、すなわちこの範囲に含まれる化学種である。換言すれば、一般式Iの中のいくつかの化合物は配位子交換によって一般式Iの他の化合物を形成するために使用される。この場合、一般式IのXおよびX<sup>1</sup>は、Xを置換する一般式I IおよびI I IにおけるY以外のものである。同様に、一般式IにおけるLおよびL<sup>1</sup>は一般式I VおよびVにおけるL<sup>2</sup>以外のものである。X、X<sup>1</sup>、L、およびL<sup>1</sup>のうちの2つあるいは3つが、一般式Iの多座配位子を形成する場合、配位子交換には残りのリガンド部分のみが使用される。

【0037】上記に示したのと同じ意味である、X、X<sup>1</sup>、L、およびL<sup>1</sup>に対し上に述べたことは、個々のこれらの部分に対しても、また上記に述べたように共同して多座配位子を形成しているこれらの部分に対してもあてはまる。本発明のカルベン化合物は、オレフィンのメタセシスカップリングを触媒することができる。本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物の高いメタセシス活性により、これらの化合物はあらゆる種類のオレフィンに配位し、オレフィン間のメタセシス反応を触媒することができる。一方、これまでの非カルベンルテニウムおよびオスミウムメタセシス触媒は高度に歪んだオレフィンの関わるメタセシス反応を触媒することしかできない。その結果本発明のカルベン化合物を使用することにより、反応性の劣る触媒を用いては実行不可能な、幅広い範囲のメタセシス反応が行えるようになった。

【0038】本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物により行えるメタセシスオレフィンカップリ

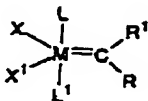
ング反応の例としては、これに限定されるわけではないが、歪んでいる、および非歪環状オレフィンの開環メタセシス重合、非環式ジエンの開環メタセシス、少なくとも一つの非環式または非歪環式オレフィンが関与する交差メタセシス反応、そしてオレフィン性ポリマーの解重合を挙げることができる。

【0039】

【発明の実施の形態】本発明はオレフィンメタセシス反応を触媒するために使用できる新規の高活性で安定なルテニウムまたはオスミウムカルベン化合物の製造方法に関する。具体的には、本発明におけるカルベン化合物は、一般式：

【0040】

【化13】



【0041】【式中、MはOsあるいはRuであり；RおよびR<sup>1</sup>は独立して水素、またはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基、アリール基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>カルボキシレート基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルケニルオキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシカルボニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルチオ基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルスルホニル基もしくはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルスルフィニル基（それぞれ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ基、またはフェニル基（ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基またはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ基で置換されていてもよい）で置換されていてもよい）から選択され；XおよびX<sup>1</sup>は独立して陰イオン性リガンドから選択され；そしてLおよびL<sup>1</sup>は独立して中性の電子供与体、好ましくは、ホスフィン、スルホン化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ビリジンおよびチオエーテル、最も好ましくはトリアルキルホスフィンであってそのアルキル基の少なくとも一つが第二級アルキル基あるいはシクロアルキル基であるものから選択される。）で表される。

【0042】好ましい態様において、このトリアルキルホスフィンのアルキル基はすべて第二級アルキル基であるか、またはシクロアルキル基である。さらに好ましい態様において、これらのアルキル基はイソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ネオペンチル基、ネオフェニル基、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基である。

【0043】本発明のカルベン化合物は、LおよびL<sup>1</sup>がアルキルホスフィンであるカルベン化合物において、このアルキルホスフィンの少なくとも一つのアルキル基

の炭素主鎖が第二級アルキル基またはシクロアルキル基である場合に高いメタセシス活性を示す。この第二級アルキル基およびシクロアルキル基には、さらに別の炭素部分および/または他の官能基で置換されているものも含むものとする。

【0044】本発明のルテニウムまたはオスミウムカルベン錯体はオレフィンメタセシス反応を触媒するのに有用である。この生長するカルベン部分は安定であり、当初存在したモノマーが消費された後もしばらくの間、さらに追加されたモノマーもアリコートを重ねし続けることが見いだされている。この生長するカルベン部分はまた、アルコール、チオール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、アミド、ニトロ酸（nitro acid）、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、カルボアルコキシおよびハロゲン官能基の存在下で安定であることがわかっている。本発明の局面は金属カルベン化合物、その合成方法ならびに種々のオレフィンメタセシス反応における触媒としてのその使用法を含む。

【0045】中間体（XX<sup>1</sup>ML<sub>2</sub>L<sup>1</sup>。）は市販されているか、あるいはまた標準的な既知の方法により製造することができる。本発明で使用するホスホランおよびシクロプロペン反応体はここに参照として含めてある、下記の参考文献に従ってそれぞれ製造することができる。Schmidbaur, H., et al., Phosphorus and Sulfur, Vol. 18, pp. 167-170 (1983); Carter, F. L., Frampton, V. L., Chemical Reviews, Vol. 64, No. 5 (1964)。

【0046】本発明のカルベン化合物はオレフィンのメタセシスカップリングを触媒するために使用できる。本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物の高レベルのメタセシス活性により、これらの化合物はあらゆる種類のオレフィンに配位し、メタセシス反応を触媒することができる。一方、これまでの非カルベンルテニウムおよびオスミウムメタセシス触媒は高度に歪んだオレフィンの関わるメタセシス反応しか触媒できない。その結果本発明のカルベン化合物を使用することにより、反応性のより低い触媒を用いることによって行えなかった、幅広い一連のメタセシス反応が行えるようになった。

【0047】本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物により行われるメタセシスオレフィンカップリング反応の例としては、これに限定されるわけではないが、歪んでいる環状オレフィン、および非歪環状オレフィンの開環メタセシス重合、非環式ジエンの開環メタセシス、少なくとも一つの非環式あるいは非歪環式オレフィンが関与する交差メタセシス、そしてオレフィン性ポリマーの解重合をあげることができる。

【0048】本発明および1992年4月3日出願された米国特許第863,606号において開示されているカルベン化合物が、金属が形式的に+2の酸化状態（カルベン断片は中性と考えられている）にあり、電子数が16の5配位である、現在までに知られている唯一のRuおよびOsカルベン錯体である。官能基によってその働きが抑えられる、現在知られている殆どのメタセシス触媒とは異なり、本発明のカルベン化合物はアルコール、チオール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、アミド、ニトロ酸、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、カルボアルコキシ酸、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、およびハロゲンをはじめとする様々な官能基の存在下で安定である。官能基の存在下で安定であるために、これらの触媒はプロトン性溶媒や水性溶媒系、並びにプロトン性、水性および/または有機溶媒の混合物中で使用することができる。

【0049】一般式Iの化合物に関し、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、3-プロペニル基および種々のブテニル基、ペンテニル基およびヘキセニル基異性体、1,3-ヘキサジエニル基および2,4,6-ヘプタトリエニル基、およびシクロアルケニル基があげられ、アルケニルオキシ基の例としては $H_2C=CHCH_2O$ 、 $(CH_3)_2C=CHCH_2O$ 、 $(CH_3)CH=CHCH_2O$ 、 $CH_3CH=CHCH_2O$ 、 $(CH_3)CH=C(CH_3)CH_2O$ および $CH_2=CHCH_2CH_2O$ があげられ、アルコキシド基の例としてはメトキシド基、t-ブトキシド基およびフェノキシド基があげられ、アルコキシ基の例としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基および種々のブトキシ基、ペントキシ基およびヘキシロキシ基の異性体をあげることができ、シクロアルコキシ基の例としてはシクロペンチルオキシ基およびシクロヘキシルオキシ基をあげることができ、アルコキシアルキル基の例としては $CH_3OCH_2$ 、 $CH_3OCH_2CH_2$ 、 $CH_3CH_2OCH_2$ 、 $CH_3CH_2CH_2OCH_2$ および $CH_3CH_2OCH_2CH_2$ をあげることができ、そしてアルコキシカルボニル基の例としては $CH_3OC(=O)$ 、 $CH_3CH_2OC(=O)$ 、 $CH_3CH_2CH_2OC(=O)$ 、 $(CH_3)_2CHOC(=O)$ および種々のブトキシー、ペントキシーまたは、ヘキシロキシカルボニル異性体があげられ、アルキル基の例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、またはいくつかのブチル基、ペンチル基あるいはヘキシル基異性体、および第一級、第二級ならびにシクロアルキル基異性体が上げられる、アルキルスルフィニル基の例としては $CH_3SO$ 、 $CH_3CH_2SO$ 、 $CH_3CH_2CH_2SO$ 、 $(CH_3)_2CHSO$ および種々のブチルスルフィニル基、ペンチルスルフィニル基およびヘキシルスルフィニル基異性体があげられ、

アルキルスルホニル基の例としては、 $CH_3SO_2$ 、 $CH_3CH_2SO_2$ 、 $CH_3CH_2CH_2SO_2$ 、 $(CH_3)_2CHSO_2$ および種々のブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基およびヘキシルスルホニル基異性体があげられ、アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、およびいくつかのブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基異性体をあげることができ、アルキニル基の例としてはエチニル基、1-プロピニル基、3-プロピニル基およびいくつかのブチニル基、ペンチニル基およびヘキシニル基異性体、2,7-オクタジエニル基および2,5,8-デカトリエニル基をあげることができ、アルキニルオキシ基の例としては、 $HC\equiv CCH_2O$ 、 $CH_3C\equiv CCH_2O$ および $CH_3C\equiv CCH_2OCH_2O$ をあげることができ、アミドの例としては、 $HC(=O)N(CH_3)_2$ および $(CH_3)_2C(=O)N(CH_3)_2$ をあげることができ、アミンの例としては、トリシクロヘキシルアミン、トリイソプロピルアミンおよびトリネオペンチルアミンをあげることができ、アルシンの例としてはトリフェニルアルシン、トリシクロヘキシルアルシンおよびトリイソプロピルアルシンをあげることができ、アリール基の例としては、フェニル基、p-トリル基およびp-フルオロフェニル基をあげることができ、カルボキシレート基の例としては、 $CH_3CO_2$ 、 $CH_3CH_2CO_2$ 、 $C_6H_5CO_2$ 、 $(C_6H_5)_2CHCO_2$ をあげることができ、シクロアルケニル基の例としては、シクロペンテニル基とシクロヘキセニル基をあげることができ、シクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基をあげることができ、ジケトネートの例としては、アセチルアセトネートおよび2,4-ヘキサジオネートをあげることができ、エーテルの例としては、 $(CH_3)_2CCH_2OC$ 、 $H_2CH_2$ 、THF、 $(CH_3)_2COC(CH_3)_2$ 、 $C_6H_5OCH_2CH_2OCH_3$ 、および $CH_3OC_6H_5$ をあげることができ、ホスフィンの例としては、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリネオペンチルホスフィンおよびメチルジフェニルホスフィンをあげることができ、ホスフィナイトの例としては、トリフェニルホスフィナイト、トリシクロヘキシルホスフィナイト、トリイソプロピルホスフィナイトおよびメチルジフェニルホスフィナイトをあげることができ、ホスファイトの例としてはトリフェニルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリイソプロピルホスファイトおよびメチルジフェニルホスファイトをあげることができ、第二級アルキル基の例としては一般式 $-CHRR^1$ のリガンドをあげることができ、ここでRとR<sup>1</sup>とは炭素部分であり、スチビンの例としてはトリフェニルスチビン、トリシクロヘキシルスチビンおよびトリメチルスチビンをあげることができ、スルホネ



ートの例としては、トリフルオロメタンスルホネート、トシレートおよびメシレートをあげることができ、スルホキシドの例としては、 $\text{CH}_3\text{S}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$ をあげることができ、チオエーテルの例としては $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ 、およびテトラヒドロチオフェンをあげることができる。

【0050】中性の電子供与体は、その閉殻電子配置の中央にある金属から引き離されたときに中性の電荷を持つリガンド、すなわちルイス塩基であればいかなるものでもよい。“ハロゲン”または“ハロゲン化物”は、これだけで使用されても、また“ハロアルキル”のような複合語中で使用されても、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素を表す。

【0051】陰イオンリガンドはその閉殻電子配置の中央にある金属から引き離されたときに負の電荷を持つリガンドであればいかなるものでもよい。本発明のカルベン化合物の重要な特徴は、ルテニウムまたはオスミウムが形式的に+2価の酸化状態（カルベン断片は中性であると考えられている）にあり、電子数が16で5配位であるということである。種々の $\text{X}$ 、 $\text{X}^1$ 、 $\text{L}$ 、および $\text{L}^1$ のリガンド部分が存在しうるが、そのカルベン化合物はやはり触媒活性を発揮するであろう。本発明のカルベン化合物の好ましい態様は、式Iで表される本発明の化合物であり、式中、 $\text{R}$ および $\text{R}^1$ は独立して、水素、ビニル基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキル基、アリール基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ カルボキシレート基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ アルコキシカルボニル基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルコキシ基、アリールオキシ基（それぞれ、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基、ハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルコキシ基、またはハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基若しくは $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基、で置換されていてもよい）から選択され、 $\text{X}$ および $\text{X}^1$ は独立してハロゲン、水素、ジケトネート基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキル基、アリール基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルコキシド基、アリールオキシド基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ アルコキシカルボニル基、アリールカルボキシレート基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ カルボキシレート基、アリールまたは $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルスルホネート基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルチオ基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルスルホニル基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルスルフィニル基（それぞれ、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基、ハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルコキシ基、またはハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基若しくは $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基、で置換されていてもよい）から選択され、 $\text{L}$ および $\text{L}^1$ は独立して、ホスフィン、スルホン化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチピン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボニル、ニトロシル、ビリジンまたはチオエーテルから選択される。

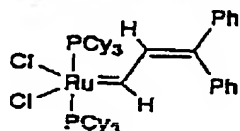
【0052】本発明のカルベン化合物のさらに好ましい態様は、式Iで表される化合物であり、式中、 $\text{R}$ および

$\text{R}^1$ は独立して、水素、ビニル基、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基、フェニル基、 $\text{C}_2-\text{C}_6$ アルコキシカルボニル基、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ カルボキシレート基、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルコキシ基、フェノキシ基（それぞれ、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基、ハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルコキシ基、またはハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基若しくは $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基、で置換されていてもよい）から選択され、 $\text{X}$ および $\text{X}^1$ は独立して、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、ベンゾエート基、アセチルアセトネート基、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ カルボキシレート基、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基、フェノキシ基、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルコキシ基、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキルチオ基、アリール基、および $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキルスルホネート基（それぞれ、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基、またはハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基若しくは $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基、で置換されていてもよい）から選択され、 $\text{L}$ および $\text{L}^1$ は独立して、アリール、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル、第二級アルキルまたはシクロアルキルホスフィン、アリールまたは $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルスルホン化ホスフィン、アリールまたは $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルホスフィナイト、アリールまたは $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルホスホナイト、アリールまたは $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルホスファイト、アリールまたは $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルアルシン、アリールまたは $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルアミン、ビリジン、アリールまたは $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルスルホキシド、アリールまたは $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルエーテル、またはアリールまたは $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルアミド（それぞれ、ハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基または $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基、で置換されていてもよい）から選択される。

【0053】本発明のさらに好ましい態様は、式Iで表されるカルベン化合物であり、式中、 $\text{R}$ および $\text{R}^1$ は独立して、ビニル基、 $\text{H}$ 、 $\text{Me}$ 、 $\text{Ph}$ であり、 $\text{X}$ および $\text{X}^1$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{CFH}_2\text{CO}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 $(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)\text{CO}$ 、 $(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 $\text{PhO}$ 、 $\text{MeO}$ 、 $\text{EtO}$ 、トシレート、メシレート、またはトリフルオロメタンスルホネートであり、 $\text{L}$ および $\text{L}^1$ は独立して、 $\text{PPh}_3$ 、 $\text{P}(\text{p-Tol})_3$ 、 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 、 $\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$ 、ビリジン、 $\text{P}(\text{p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 、 $(\text{p-F})$ ビリジン、 $(\text{p-CF}_3)$ ビリジン、 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na})_3$ 、 $\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na})_3$ 、 $\text{P}(\text{iPr})_3$ 、 $\text{P}(\text{CHCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3))_3$ 、 $\text{P}(\text{シクロベンチル})_3$ 、 $\text{P}(\text{シクロヘキシル})_3$ 、 $\text{P}(\text{ネオベンチル})_3$ 、および $\text{P}(\text{ネオフェニル})_3$ である。

【0054】前記化合物の好ましい基のすべてに関して、 $\text{X}$ 、 $\text{X}^1$ 、 $\text{L}$ 、 $\text{L}^1$ のうちのいずれかの2、3あるいは4つの基を合わせてキレート多座配位子を形成することができる。二座配位子の例としては、これに限定されるものではないが、ビスホスフィン、ジアルコキシ

ド、アルキルジケトネート、およびアリールジケトネートを挙げることができる。さらに詳しくは、 $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$ 、ビナフトレートジアニオン、ビナコレートジアニオン、 $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PMe}_2$ および $\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}$ を挙げることができる。三座配位子の例としては、これに限定されるものではないが、 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ を挙げることができる。その他の好ましい三座配位子は、 $\text{X}$ 、 $\text{L}$ 、および $\text{L}^1$ が合わさり、シクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニル（それぞれ、 $\text{C}_1-\text{C}_5$ アルキル基、ハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_5$ アルコキシ基、またはハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_5$ アルキル基若しくは $\text{C}_1-\text{C}_5$ アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基、で置換されていてもよい、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ アルケニル基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ アルキニル基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキル基、アリール基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ カルボキシレート基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ アルコキシ基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ アルケニルオキシ基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ アルコキシカルボニル基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルチオ基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルスルホニル基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルキルスルフィニル基で置換されていてもよい）を形成しているものである。このタイプの化合物中でさらに好ましいのは、 $\text{X}$ 、 $\text{L}$ 、および $\text{L}^1$ が合わさり、シクロペンタジエニルまたはインデニル基（それぞれ、 $\text{C}_1-\text{C}_5$ アルキル基、ハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_5$ アルコキシ基、またはハロゲン、 $\text{C}_1-\text{C}_5$ アルキル基若しくは $\text{C}_1-\text{C}_5$ アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基、で置換されていてもよい、水素、ビニル基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ アルキル基、アリール基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ カルボキシレート基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ アルコキシカルボニル基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ アルコキシ基、アリールオキシ基で置換されていてもよい）を形成しているものである。最も好ましくは、 $\text{X}$ 、 $\text{L}$ 、および $\text{L}^1$ が合わさり、ビニル基、水素、 $\text{Me}$ または $\text{Ph}$ で置換されていてもよい、シ\*



【0059】（式中、 $^i\text{Pr}$  = イソプロピル、 $\text{Cy}$  = シクロヘキシル）で表される。本発明の化合物はいくつかの異なる方法で調製することができるが、それぞれの方法を以下に記載する。本発明の化合物を製造する一般的な方法の1つは、下記の式で示すように、 $(\text{XX}^1\text{ML}, \text{ML}^1)$ をシクロプロペンまたはホスホランと

\* クロペンタジエニルを形成しているものである。四座配位子の例としては、これに限定されるものではないが、 $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2$ 、フタロシアニン、およびポルフィリンが挙げられる。

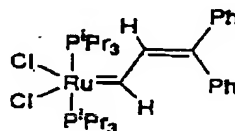
【0055】式Iで表されるカルベン化合物（式中、 $\text{L}$ および $\text{L}^1$ は、少なくとも一つのアルキル基が第二級アルキル基またはシクロアルキル基である、アルキルホスフィンである）。これらのカルベン化合物はより安定であり、非立体的に歪んでいる環式アルケンに対してより反応性に富み、さらに、幅広い種類の置換基に対してより反応性がないことがわかっている（Nguyen, S. ら., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 9858-9859; Fu, G. ら., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 9856-9857）。

【0056】特に、 $\text{L}$ および $\text{L}^1$ がトリイソプロピルホスフィンまたはトリシクロヘキシルホスフィンであるカルベン化合物は、酸素、水分、外来不純物の存在下で安定であることがわかっており、そのため空气中で試薬用の溶媒中で反応を行わせることができる（Fu, G. ら., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 9856-9857）。さらに、これらのカルベンはアルコール、チオール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、アミド、ニトロ酸、カルボン酸、ジスルフィド、カルボネート、カルボアルコキシおよびハロゲン官能基の存在下で安定である。さらに、これらのカルベンは、非環式オレフィンおよび歪んでいる環式オレフィンのオレフィンメタセシス反応を触媒できる。

【0057】本発明において最も好ましいカルベン化合物は、

【0058】

【化14】

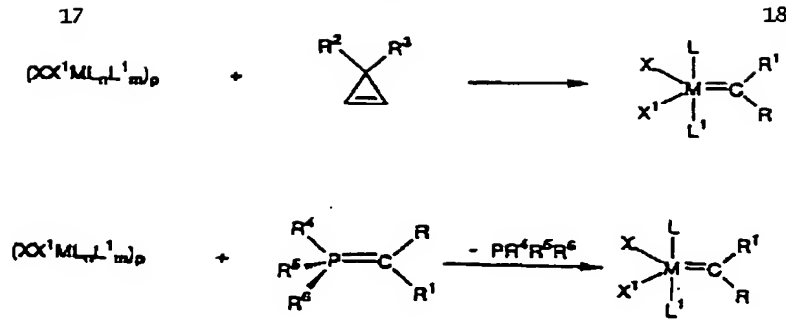


溶媒の存在下で反応させて、カルベン錯体を調製する方法を包含する。

【0060】反応式

【0061】

【化15】



【0062】(式中、M、X、X<sup>1</sup>、L、L<sup>1</sup>、n、m、p、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は前記の定義通りである。好ましくは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はC、-C、アルキル基またはフェニル基からなる群から独立して選択される)。この反応に使用される溶媒の例としては、前記反応条件の下で不活性である有機、プロトン性、または水性溶媒、例えば、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、エーテル、脂肪族炭化水素、アルコール、水、またはこれらの混合物が挙げられる。好ましい溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、p-キシレン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ペンタン、メタノール、エタノール、水、またはこれらの混合物が挙げられる。より好ましい溶媒は、ベンゼン、トルエン、p-キシレン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ペンタン、メタノール、エタノール、またはこれらの混合物である。最も好ましい溶媒は、トルエンまたはベンゼンと塩化メチレンとの混合物である。

【0063】この反応に適した温度範囲は約 -20℃から約125℃、好ましくは35℃から90℃であり、さらに好ましくは50℃から65℃である。圧力は極めて重要というわけではなく、使用する溶媒の沸点によって変えてもよい。すなわち、溶媒液層を維持するのに十分な圧力が必要とされるのである。反応時間は極めて重要というわけではなく、数分間から48時間でよい。反応は一般に不活性雰囲気、最も好ましくは窒素またはアルゴン中で行われる。

【0064】この反応は、通常、化合物(XX<sup>1</sup>ML<sub>n</sub>ML<sup>1</sup>)<sub>p</sub>を適当な溶媒に溶解し攪拌しながら、シクロプロペン(好ましくは溶媒に溶解したもの)をこの化合物の溶液へと加え、反応が完結するまで混合物を適宜加熱することによって行われる。この反応の進行を、赤外線または核磁気共鳴などのいくつかの標準的な分析技法を用いて監視することができる。生成物の単離は、溶媒を蒸発させ、固体を洗浄し(例えばアルコールやペンタンなどを使用する)、次いで所望のカルベン錯体を再結晶化するという標準的な手順によって行うことができる。X、X<sup>1</sup>、L、またはL<sup>1</sup>部分が(単座)配位子であ

るか又は合わさって多座配位子を形成するかは、これらのリガンドを所望のカルベン錯体へ容易に運ぶ出発化合物が何であるかに依存する。

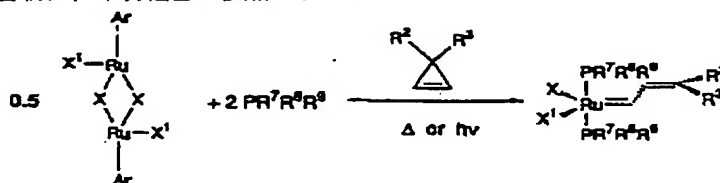
【0065】ある種の条件下では溶媒を必要としない。反応温度の範囲は、0℃から100℃であり、好ましくは25℃から45℃である。触媒のオレフィンに対する割合は極めて重要というわけではなく、1:5から1:30、000、好ましくは1:10から1:6、000の範囲とすることができる。

【0066】上述のカルベン化合物は、アルコール、チオール、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテルおよびハロゲン官能基の存在下で安定であるため、これらのカルベン化合物は幅広い種類の反応基質を触媒するために使用することができる。安定性が増したことにより、これらの触媒をプロトン性溶媒の存在下で使用することもできる。これはメタセシス触媒としては極めて珍しく、従来技術の方法に対する本発明の方法の利点を明らかにするものである。本発明の重合方法のその他の長所は、カルベン化合物が、高触媒活性を持つとともに洗練され安定なRuまたはOsカルベン錯体であるという事実から派生する。このような化合物を触媒として使用することによって、開始速度、開始範囲、および触媒量を調節できる。この一般的方法の変法の一つにおいて、反応は、XX<sup>1</sup>ML<sub>n</sub>L<sup>1</sup>に対し好ましくは0.01から0.02モル当量、より好ましくは0.05から0.1当量のHgCl<sub>2</sub>の存在下で行われる。この変法において、反応温度は好ましくは15℃から65℃である。

【0067】この一般的方法の第二の変法において、反応は紫外線照射の存在下に行われる。このバリエーションでは反応温度は好ましくは-20℃から30℃である。また、本発明のカルベン錯体をリガンド交換によって製造することもできる。例えば、中性電子供与体L<sup>2</sup>を式Iで表される化合物(式中、L、L<sup>1</sup>、およびL<sup>2</sup>はホスフィン、スルホン化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボニル、ニトロシル、ビリジンまたはチオエーテルから独立して選択される)と反応させることによって、式Iの化合物中でLおよび/またはL<sup>1</sup>をL<sup>2</sup>によって置換するこ

とができる。同様に、 $M^1 Y$ を式Iで表される化合物（式中、 $Y$ 、 $X$ および $X^1$ は独立して、ハロゲン、水素、シケトネート、または $C_1-C_{10}$ アルキル基、アリール基、 $C_1-C_{10}$ アルコキシド基、アリールオキシド基、 $C_2-C_{10}$ アルコキシカルボニル基、アリールカルボキシレート基、 $C_1-C_{10}$ カルボキシレート基、アリール基または $C_1-C_{10}$ アルキルスルホネート基、 $C_1-C_{10}$ アルキルチオ基、 $C_1-C_{10}$ アルキルスルホニル基、 $C_1-C_{10}$ アルキルスルフィニル基（それぞれ、 $C_1-C_3$ アルキル基、ハロゲン、 $C_1-C_3$ アルコキシ基、またはハロゲン、 $C_1-C_3$ アルキル基若しくは $C_1-C_3$ アルコキシ基で置換されていてよいフェニル基、で置換されていてよい）から選択される）と反応させることによって、式Iの化合物中で $X$ および/または $X^1$ を、アニオン性リガンド $Y$ によって置換することができる。これらの配位子交換反応は典型的には、その反応条件の下で不活性である溶媒中で行われる。溶媒の例としては、前記のカルベン錯体の調製で記載したものを挙げることができる。

【0068】このカルベン化合物が高いメタセシス活性を持つため、これらの化合物は、本明細書に参照として\*



【0071】（式中、 $M$ 、 $X$ 、 $X^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は上記定義の通りである。好ましくは、 $R^2$ および $R^3$ は独立して、 $C_1-C_{10}$ アルキル基またはフェニル基からなる群から選ばれる。 $Ar$ は芳香族化合物、好ましくは、二、三、四または六置換ベンゼン、最も好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、テトラメチルベンゼンおよびヘキサメチルベンゼンを表す。 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ は独立して、置換および非置換の $C_1-C_{10}$ アルキル基、第二級アルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選択される。

【0072】この反応のための溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびシメンを挙げることができる。この反応に適した温度範囲は約0℃から約120℃、好ましくは45℃から90℃である。この反応は酸素の存在下で行なうことができる。しかし、不活性雰囲気中に行うことが好ましい。この反応は一般的に大気圧で行われる。反応の進行の監視および生成物の単離は、上記のように当該技術分野において知られている種々の標準方法によって行うことができる。この一段合成法の典型的な反応条件は、実施例1で与えられている。

【0073】本発明のカルベン化合物は、本明細書中に参照として組み込まれている米国特許第5,312,940号に記載されているような、様々なオレフィンメタ

\*組み入れてある、Fu, G. ち., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 9856-9858 に記載されている、非環式ジエンの開環メタセシスを触媒するのに有用である。また、これらのカルベン化合物はテレキーリックポリマー (telechelic polymer) を製造するためにも使用することができる。テレキーリックポリマーは一つ以上の反応性末端基を持つ高分子である。テレキーリックポリマーは鎖伸長プロセス、ブロックコポリマー合成、反応射出成形、ネットワーク形成に有用な物質である。テレキーリックポリマーの用途およびその合成についてはGoethals, Telechelic Polymers: Synthesis and Applications (CRC Press: Boca Raton, FL, 1989) に記載されている。

【0069】また、本発明のカルベン化合物は下記の式に示されるような一段合成法によって製造することもできる。

【0070】

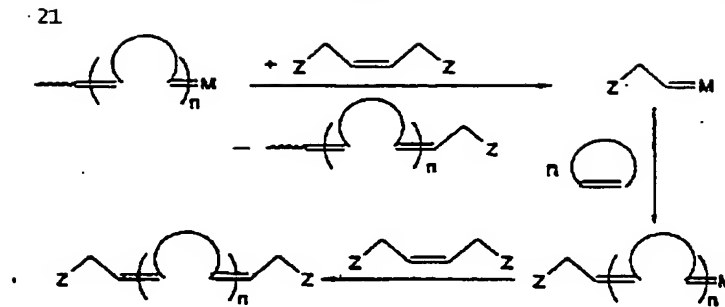
【化16】

セシス反応に使用することができる。殆どの用途において、高度に官能化されたポリマー、すなわち鎖ごとの官能基の数が2以上であるポリマーが要求される。したがって、テレキーリックポリマーを形成するために使用する触媒が、官能基の存在下で安定であることは望ましい。

【0074】ROMPテレキーリックポリマー合成の反応式を下記に示す。ROMPテレキーリックポリマー合成において、非環式オレフィン生成されるポリマーの分子量を調節する連鎖伝達体 (chain-transfer) として作用する。 $\alpha$ 、 $\omega$ -二官能性オレフィンが連鎖伝達体として用いられると、二官能性テレキーリックポリマーを合成することができる。反応シーケンスに示されているように、対称性の $\alpha$ 、 $\omega$ -二官能性オレフィンによるこの連鎖伝達反応は、生長するアルキリデンが官能基により終端され、新しく官能基で置換されたアルキリデンがモノマーと反応して新しい連鎖を開始する。この工程において、活性触媒中心の数が保存され、2.0に近い官能性を有する対称性テレキーリックポリマーが生じる。

【0075】

【化17】



【0076】連鎖伝達剤からの残基を含まない唯一のポリマー末端基は、開始アルキリデンおよび末端キャップ試薬からのものである。原則として、これらの末端基は連鎖伝達剤からの末端基に適合するように選択することができる。W(CHAr)(NPh)[OCCH<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](THF)を用いる開環メタセシス重合(ROMP)は、洗練されたテレキリックポリマーを作成できる重合技法であることが示されている(Hilmyer, 他, *Macromolecules*, 1993, 26:872)。しかし、テレキリックポリマー合成におけるこのカルベン触媒の使用は、官能基の存在下でのタングステン触媒が不安定であるため制限されている。また、タングステン触媒は低濃度のモノマーの存在下でも不安定である。

【0077】本発明のカルベン化合物の幅広い範囲の官能基に対する安定性およびROMP反応を触媒するこれらのカルベン化合物の能力によって、これらの化合物はテレキリックポリマー合成においてとりわけ望ましい化合物になった。これらのカルベン化合物の高いメタセ\*

シス活性により、幅広い環式および非環式オレフィンを使用できる。例としてヒドロキシテレキリックポリブタジエンの合成を実施例5に記載する。

【0078】

【実施例】下記の実施例は本発明のルテニウムおよびオスミウムカルベン化合物の合成と使用を示す。また、下記の実施例は本発明の好ましい態様を示す。上記以外の本発明の目的および利益は、本発明の範囲を限定するものではないこれらの実施例から明らかになるであろう。

【0079】下記の実施例で使用される略語 Me、Ph、iPr、CyおよびTHFはそれぞれメチル、フェニル、イソプロピル、シクロヘキシルおよびテトラヒドロフランを指す。

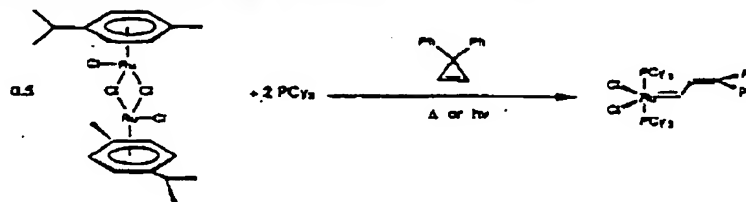
#### 実施例

##### 1. 本発明のカルベン化合物の一段合成

本発明のカルベン化合物は下記の反応シーケンスで説明されるように一段合成で調製することができる。

【0080】

【化18】



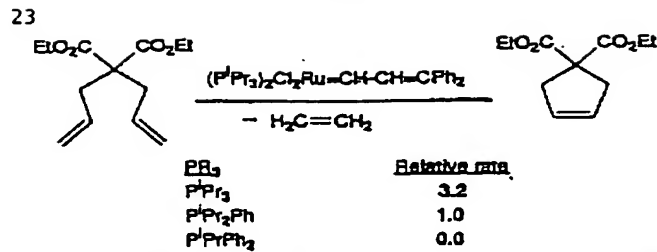
【0081】一つの典型的な反応において、[(シメン)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ダイマー錯体(0.53g, 1.73 mmol Ru)およびPCy<sub>3</sub>(0.91g, 2当量)を不活性雰囲気下で100 mL容量の磁気攪拌子を備えたSchlenkフラスコに装填した。次にベンゼン(40 mL)を加え、その後3,3-ジフェニルシクロプロペン(0.33g, 1当量)を加えた。次に反応フラスコを不活性雰囲気下で還流冷却器にとりつけ、油浴中83-85℃で6時間加熱した。ついで溶媒を真空中で蒸発乾固し、得られた赤色固体を不活性雰囲気

下、ペンタンで洗浄(4×25 mL)した。得られた赤色粉末を真空中で12時間乾燥させ、不活性雰囲気の下に保存した。1.4gのCl<sub>2</sub>Ru(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CCH=CPh<sub>2</sub>)が収率88%で得られた。

40 2. 第二級アルキル置換基の触媒回転率に及ぼす効果  
本発明のカルベン触媒の活性はホスフィン上の第二級アルキル、又はシクロアルキル置換基の数に比例することが見いだされている。例えば、反応

【0082】

【化19】



【0083】において、この触媒の一時あたりの回転率はホスフィン上のイソプロピル置換基の率が増えるにつれて増加する。

### \* 3. 官能化ジエンの閉環メタセシス

【0084】

\*10 【表1】

表1. ジエン類の接触閉環メタセシス (2-4 mol% [Ru], C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 20°C)

エントリー番号	基質	生成物	時間	収率 (%)
1	X = CF <sub>3</sub>		1	93
2	OTBu		1	91
3			1	89
4	n = 0		22	78
5	1		6	93
6	2		40	81
7			2	84
8			5	86
9			8	72
10			1	87
11			2	85

【0085】表1はCl<sub>2</sub>Ru(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CCH=CPh<sub>2</sub>) (ここで、Cyはシクロヘキシル基である)を用いた官能化ジエンからのいくつかのシクロアルケンの合成を示す。表1のエントリー番号8のジエンの閉環メタセシスを行うための、典型的な実験プロトコルは下記の通りである。エントリー番号8のジエン (0.50 mmol) を0.01 mmolのCl<sub>2</sub>Ru(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CCH=CPh<sub>2</sub>)を、15 mLの乾燥ベンゼンに溶解した均質な赤橙色の溶液に、アルゴン下で添加した。次いで、得られた混合物を20°Cで5時間攪拌

したところ、その時間で反応が完了することが薄層クロマトグラフィーにより示された。空気に触れさせることにより反応を止め(黒みがかった緑になるまで、6時間)、濃縮し、フラッシュクロマトグラフィー(0→6% Et<sub>2</sub>O/ヘキサン)により精製して、無色油状のジヒドロピランを収率86%で得た。

### 4. カルベンが触媒する5-アセトキシシクロオクテンの重合

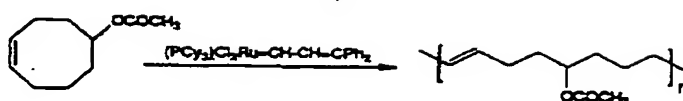
本発明のカルベン化合物は下記の反応シーケンスに記載されているように、シクロオクテンなどの非歪環式オレ

フィンの重合に使用することができる。

【0086】

\*【化20】

\*



【0087】5-アセトキシシクロオクテンを重合するために、小さなバイアルに2.6gの脱気した5-アセトキシシクロオクテンを攪拌子と共に入れた。15mgの $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)$ を200 $\mu\text{L}$ の $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶かした溶液をこのバイアルに不活性雰囲気の下で加えた。バイアルのふたをし、約48℃の油浴に入れた。約2.5時間の後、赤橙色の溶液は顕著に粘着性になった。約5.5時間後、バイアルの中身は固体になっていた。24時間後、このバイアルを油浴から出し、室温まで冷却した。バイアルからふたをはずし、100 $\mu\text{L}$ のエチルビニルエーテル、10mLのクロロホルム、および約10mgの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(ブチル化ヒドロキシトルエン)をバイアルへ加え、固体を溶解したところ、黄橙色の溶液となった。約12時間攪拌した後、さらに20mLのクロロホルムを溶液に加えた。次いで、得られた溶液を約200 mLのメタノールに流し入れ、オフホワイトの沈殿を得た。このオフホワイトの固体はメタノール中で色が消失するまで攪拌した。次いで、得られた白色固体を分離し、真空下で乾燥させた。収率85%(2.2g)。

#### 5. ヒドロキシテレキリークポリブタジエン(hydroxy telechelic polybutadiene)の合成

カルベン化合物はまた、下記に記載するようにヒドロキシテレキリークポリブタジエンのようなテレキリークポリマーの合成に使用する事もできる。磁気攪拌子を備えた一つ口の容量500mLのSchlenkフラスコに、1,5-シクロオクタジエン(103.3g、955mmol、3673当量)を装填した。トルエン(103.1g)および1,4-ジアセトキシcis-2-ブテン(11.4g、66.2mmol、255当量)をこの反応フラスコに加えた。ストップコックをフラスコの首にはめ、反応混合物を攪拌し、0℃に冷却し、0℃で30分間真空(～0.05mmHg)※

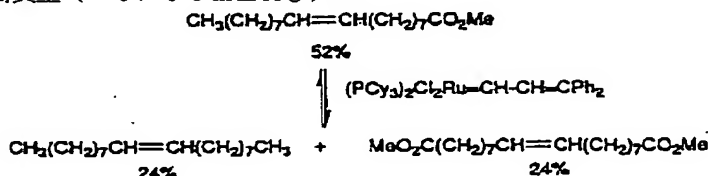
※状態に保った。この反応混合物にアルゴンに戻し入れ、さらにアルゴンを連続して流しながら、 $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{CHCH}=\text{CPh}_2)$ (0.245g、0.26mmol、1.0当量)を固体のままこの反応フラスコに攪拌しつつ加えた。ストップコックを隔膜に置き換えてこの系を0℃で真空(～0.05mmHg)に10分保った。暗赤橙色の反応混合物を油浴に入れ45-50℃で44時間ゆっくりとアルゴンを除去しながら攪拌した。薄橙色の反応混合物を室温にまで温めた。酢酸ビニル(14g、15mL、163mmol、627当量)およびBHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)(15mg)をこの反応混合物にアルゴン下で加えた。混合物は室温で0.5時間攪拌し、油浴に入れ45-50℃で7時間攪拌した。反応混合物を室温にまで冷やし800mLのメタノール中にそそぎ入れた。混合物を一晩攪拌し、ポリマーを遠心分離により分離した。次いで、このポリマーを400mLのテトラヒドロフランに再溶解し、0℃に冷却し、100mLの0.7Mナトリウムメトキシドのメタノール溶液(ナトリウムメトキシド70mmol)を0℃で加えた。この混合物を0℃で3.5時間攪拌した。次いで、メタノール(400mL)を反応混合物に加えポリマーを沈殿させた。反応混合物を室温まで温め、一晩攪拌し遠心分離によって分離した。

#### 6. オレイン酸メチルのメタセシス

窒素で満たしたグローブボックス中で、オレイン酸メチル(3.2g、2000当量)を $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$ 溶液(5mgを0.1mLの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解)の入ったバイアルに加えた。このバイアルにふたをし室温で4日間攪拌した。下記の反応シーケンスで説明されているように、メタセシス生成物の当量の混合物が生成された。

【0088】

【化21】



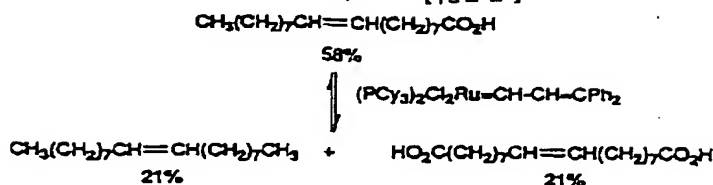
#### 【0089】7. オレイン酸のメタセシス

窒素で満たしたグローブボックス中で、オレイン酸

(0.3g、200当量)を $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$ 溶液(5mgを0.1mLの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解)の入ったバイアルに加えた。このバイアルにふたをし室温で4日間攪拌した。下記の反応シーケ

【0089】7. オレイン酸のメタセシス  
窒素で満たしたグローブボックス中で、オレイン酸(0.3g、200当量)を $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$ 溶液(5mgを0.1mLの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解)の入ったバイアルに加えた。このバイアルにふたをし室温で4日間攪拌した。下記の反応シーケ

ンスで説明されているように、メタセシス生成物の当量 \* 【0090】  
の混合物が生成された。 \* 【化22】

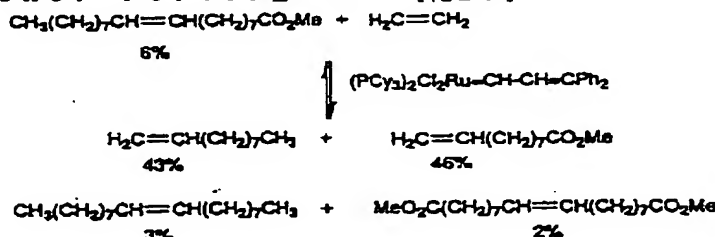


【0091】8. オレイン酸メチルとエチレンのメタセシス

窒素で満たしたグローブボックス中で、オレイン酸メチル (1g、152当量) を  $\text{Cl}_2$  ( $\text{PCy}_3$ ),  $\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$  溶液 (20mgを30mLの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解) の入ったFisher-Porter管に ※

※入れた。この管を密閉し、100psiのエチレンを圧入し、室温で12時間攪拌した。下記の反応シーケンスで説明されているように、メタセシス生成物の当量の混合物が生成された。

【0092】  
【化23】

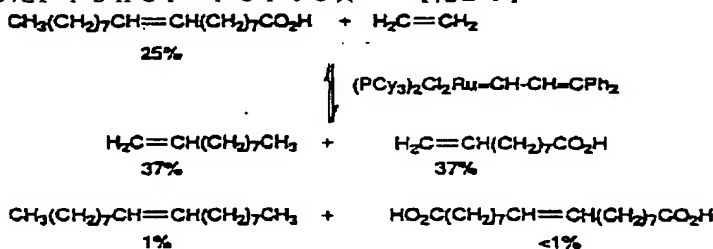


【0093】9. オレイン酸とエチレンとのメタセシス

窒素で満たしたグローブボックス中で、オレイン酸 (0.91g、300当量) を  $\text{Cl}_2$  ( $\text{PCy}_3$ ),  $\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$  溶液 (10mgを150mLの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解) の入ったFisher-Porter管に ★

★r管に入れた。この管を密閉し、100psiのエチレンを圧入し、室温で12時間攪拌した。下記の反応シーケンスで説明されているように、メタセシス生成物の当量の混合物が生成された。

【0094】  
【化24】

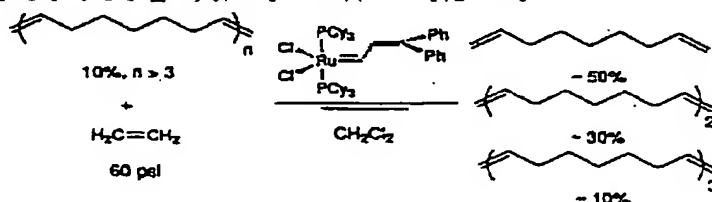


【0095】10. 不飽和ポリマーのエチレンによる解重合

窒素で満たしたグローブボックス中で、ポリヘプテン (0.3g) を  $\text{Cl}_2$  ( $\text{PCy}_3$ ),  $\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$  溶液 (20mgを5mLの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解) の入ったFisher-Porter管に入れた。この ☆

☆管を密閉し、60psiのエチレンを圧入し、室温で24時間攪拌した。下記の反応シーケンスで説明されているように、1,8-ノナジエンとそのADMETオリゴマーとの当量の混合物が生成された。

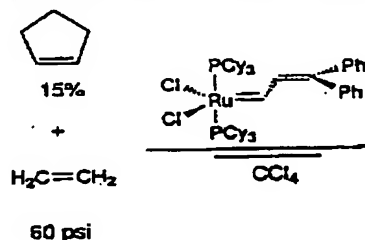
【0096】  
【化25】



【0097】11. シクロペンテンからの1,6-ヘ 50 ブタジエンの合成



窒素で満たしたグローブボックス中で、シクロペンテン (1g, 680当量) を  $\text{Cl}_2$  ( $\text{PCy}_3$ )<sub>2</sub> $\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$  溶液 (20mg を 5mL の  $\text{CCl}_4$  に溶解) の入った Fisher-Porter 管に入れた。この管を密閉し、60 psi のエチレンを圧入し、室\*



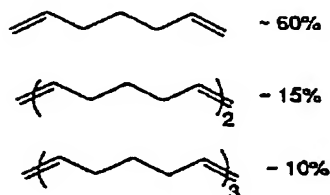
【0099】12. ルテニウムカルベンが触媒するジシクロペンタジエンの重合

小型の磁気攪拌子を備えた小型の Schlenk フラスコに、約 9.7g のジシクロペンタジエン (DCP) (Aldrich, 95%, 200 ppm の p-tert-ブチルカテコール (catalog #11, 279-8) で阻害) を装填した。このフラスコにグリースを塗ったすりガラス栓をはめ、約 38°C の油浴に入れた。この DCP フラスコを真空下 (約 0.05 mmHg に減圧) に保ち 30 分間攪拌した。次にこのフラスコを氷浴で 5 分間約 0°C に冷却したところ、DCP は固体になった。フラスコにアルゴンに戻し入れ、栓を取り除いて ( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$  (20 mg) を固体のまま加えた (酸素雰囲気防止する特別な予防措置はとらなかった)。再び栓をはめ、固体を約 0°C で真空下に 10 分間維持した。フラスコの中身を真空に保ったまま、フラスコを約 38°C の油浴に 5 分間入れた。この間に、DCP は液化し、この DCP に溶解した触媒は均質に見える非粘着性の赤色溶液となった。攪拌子をフラスコの底から別の磁石を用いて除去し、フラスコの中身を真空に保ちながら温度を約 65°C にあげた。油浴の温度が約 55°C に達したとき (加熱を開始してから約 2 分後)、フラスコの中身は黄橙色になり、固体のように見えた。油浴の温度を約 65°C に 1 時間保った。フラスコを油浴から取り出し、空気を戻し入れて割り、ポリマーが固化したプラグを取り出した。ポリマーをベンタンで洗浄し、約 130°C で 3 時間オープンに入れた。このポリマーをオープンから取り出し、室温まで

\* 温で 24 時間攪拌した。下記の反応シーケンスで説明されているように、1, 7-ヘプタジエンとその ADME T オリゴマーとの当量の混合物が生成された。

【0098】

【化26】



冷却し、重量を測った (8.3g, 86%,  $[\text{DCP}]/[\text{Ru}] \sim 2900$ )。 (収率の計算において、脱気の際に失われた揮発性成分による損失は考慮しなかった)。

13. 本発明の化合物をシクロプロペンから調製する方法

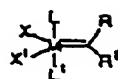
20 窒素で満たしたドライボックス中で、磁気攪拌子を備えた 50 mL の Schlenk フラスコに (MXCl<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>) (0.1 mmol) を装填する。塩化メチレン (2 mL) を加えて前記の錯体を溶解し、25 mL のベンゼンを加えてこの溶液を希釈する。1 当量のシクロプロペンをこの溶液に加える。反応フラスコに栓をはめ、ボックスから取り出し、アルゴン下で還流冷却器に取り付け約 55°C で加熱する。この反応を NMR 分光分析により、すべての反応体が生成物に変換されるまで監視する。反応の終わりに溶液をアルゴンの下室温まで冷却し、カニューレフィルターを用いて別の Schlenk フラスコ内へ濾過する。溶媒を真空中で除去し、固体を得る。この固体を、反応の副生成物は溶解するが所望の生成物は溶解しない溶媒で洗浄する。生成物を洗浄した後、上澄み液を除去し、得られた固体粉末を真空中で一晩乾燥させる。必要に応じてさらに結晶化による精製を行うことができる。

【0100】上記に記載した手順に従って調製できる本発明の代表的な化合物を表 2 に例示する。

【0101】

40 【表2】

表 2



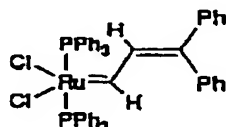
化合物名	M	X	X'	L	L'	R	R'
ジクロロ-3, 3-ジフェニルビニルカルベン- ビス-(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	Cl	Cl	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	H	CH=CPh <sub>2</sub>
ジブロモ-3, 3-ジフェニルビニルカルベン- ビス-(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	Br	Br	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	H	CH=CPh <sub>2</sub>
ジクロロ-3, 3-ジフェニルビニルカルベン- ビス-(メチルジフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	Cl	Cl	PPh <sub>2</sub> Me	PPh <sub>2</sub> Me	H	CH=CPh <sub>2</sub>
ジブロモ-3, 3-ジフェニルビニルカルベン- ビス-(メチルジフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	Br	Br	PPh <sub>2</sub> Me	PPh <sub>2</sub> Me	H	CH=CPh <sub>2</sub>
ジクロロ-3-メチル-3-フェニルビニルカルベン- ビス-(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	Cl	Cl	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	H	CH=CPhMe
ジブロモ-3-メチル-3-フェニルビニルカルベン- ビス-(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	Br	Br	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	H	CH=CPhMe
ジクロロ-3, 3-ジメチルビニルカルベン- ビス-(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	Cl	Cl	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	H	CH=CMe <sub>2</sub>
ビスアセテート-3, 3-ジフェニルビニルカルベン- ビス-(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	O <sub>2</sub> CMe	O <sub>2</sub> CMe	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	H	CH=CPh <sub>2</sub>
アセテートクロロ-3, 3-ジフェニルビニルカルベン- ビス-(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	O <sub>2</sub> CMe	Cl	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	H	CH=CPh <sub>2</sub>
3, 3-ジフェニルビニルカルベン-ビス- (トリフルオロアセテート)- ビス-(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	H	CH=CPh <sub>2</sub>
3, 3-ジフェニルビニルカルベン-n2 -ビナールビス-(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	OCMe <sub>3</sub>	OCMe <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	H	CH=CPh <sub>2</sub>
3, 3-ジフェニルビニルカルベン-ビス- (tert-ブトキシ)ビス- (トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	OCMe <sub>3</sub>	OCMe <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	H	CH=CPh <sub>2</sub>
3, 3-ジフェニルビニルカルベン-ビス- (2-トリフルオロメチル- 2-プロポキシ)ビス-(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)	Ru	OCMe <sub>3</sub>	OCMe <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	H	CH=CPh <sub>2</sub>

【0102】これらはルテニウム錯体の代表的な例である。同様の錯体がオスミウムを用いて作成できる。

#### 14. 下記の構造の化合物の合成

【0103】

【化27】



【0104】典型的な反応において、窒素で満たしたドライボックス中で、磁気攪拌子を備えた200 mLのSchlenk フラスコにRuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (6.00 g、4.91 mmol) を装填した。塩化

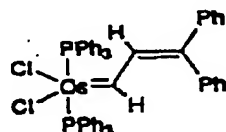
メチレン (40 mL) を加えてこの錯体を溶解し、100 mLのベンゼンを加えてこの溶液を希釈した。3, 3-ジフェニルシクロプロペン (954 mg、1.01当量) をビベットでこの溶液に加えた。反応フラスコにストッパーで栓をし、ボックスから取り出し、アルゴン雰囲気下で還流冷却器に取り付けて53℃で11時間加熱した。溶液を室温まで冷やした後、溶媒をすべて真空で除去して濃い黄色がかかった茶色の固体を得た。ベンゼン (10 mL) をこの固体に加えて渦を巻くように揺すり、この固体を細かい粉末にした。ついで激しく攪拌しながら、ペンタン (80 mL) をゆっくりとこの混合物にカニユーレで加えた。混合物を室温で1時間攪拌し、澄ましてから上澄みをカニユーレ濾過により取り除いた。すべてのホスフィン副生成物を完全に確実に除去す

るため、この洗浄操作をさらに2回繰り返した。得られた固体をを真空中で一晩乾燥させ、4.28g (98%) の化合物1をやや緑がかった黄色の粉末として得た。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  17.94 (疑似クォーテット=二個の重複トリプレット, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ,  $J_{\text{HH}}=10.2\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{PH}}=9.7\text{ Hz}$ ), 8.70 (d, 1H,  $\text{CH}=\text{CPh}_2$ ,  $J_{\text{HH}}=10.2\text{ Hz}$ )。  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  28.2 (s)。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  288.9 (t,  $\text{M}=\text{C}$ ,  $J_{\text{CP}}=10.4\text{ Hz}$ ), 149.9 (t,  $\text{CH}=\text{CPh}_2$ ,  $J_{\text{CP}}=11.58\text{ Hz}$ )。【0105】上記の実施例で形成した化合物であるカルベン錯体は、水、アルコール、酢酸、エーテル中のHC1およびベンズアルデヒドの存在下で安定である。

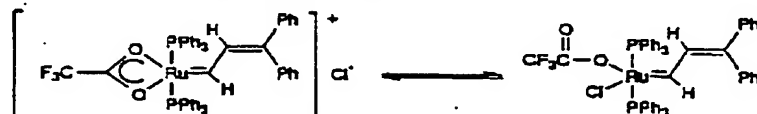
#### 15. 下記の構造の化合物の合成

【0106】

【化28】



【0107】窒素で満たしたドライボックス中で、磁気攪拌子を備えた50mLのSchlenkフラスコに  $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (100mg, 0.095mmol) \*



【0109】窒素で満たしたドライボックス中で、磁気攪拌子を備えた50mLのSchlenkフラスコに  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  ( $=\text{CHCH}=\text{CPh}_2$ ) (100mg, 0.18mmol) を装填した。塩化メチレン (10mL) を加えてこの錯体を溶解した。  $\text{AgCF}_3\text{CO}_2$  (24.9mg, 1当量) を10mLの丸底フラスコに計り取り3mLのTHFで溶解した。両方のフラスコにゴムの膜でふたをし、ボックスから取り出した。Schlenkフラスコをアルゴン雰囲気下におき、  $\text{AgCF}_3\text{CO}_2$  溶液を5分間かけてこの溶液に、攪拌しながら気密のシリンジを介して滴下した。添加が終了すると反応混合物中に多量の沈殿が生じ、溶液は緑の蛍光色に変わった。上澄みをカニユーレフィルターを用いて、アルゴン雰囲気下で別の50mLのSchlenkフラスコに移した。その後真空中で溶媒を除去し、ペンタン (10mL) で洗浄することにより、上記の化合物を緑色固体粉末として得た。収率92.4mg (85%)。  $^1\text{H}$  NMR (2:2:1  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{C}_6\text{D}_6$ : THF- $d_6$ ):  $\delta$  18.77 (dt, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ,  $J_{\text{HH}}=11.2\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{PH}}=8.6\text{ Hz}$ ), 8.40

\*1) を装填した。塩化メチレン (2mL) を加えてこの錯体を溶解し、25mLのベンゼンを加えてこの溶液を希釈した。3,3-ジフェニルシクロプロペン (18.53mg, 1.01当量) をビベットでこの溶液に加えた。反応フラスコにストッパーで栓をし、ボックスから取り出し、アルゴン下で還流冷却器に取り付けて55°Cで14時間加熱した。溶液を室温まで冷やした後、溶媒をすべて真空下で除去して濃い黄色がかった茶色の固体を得た。ベンゼン (2mL) をこの固体に加えて渦を巻くように揺すり、この固体を細かい粉末にした。ついで激しく攪拌しながら、ペンタン (30mL) をゆっくりとこの混合物にカニユーレで加えた。混合物を室温で1時間攪拌し、澄ましてから上澄みをカニユーレ濾過により取り除いた。すべてのホスフィン副生成物を完全に確実に除去するため、この洗浄操作をさらに2回繰り返した。得られた固体をを真空中で一晩乾燥させ、74.7mgの  $\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Os}(\text{CHCH}=\text{CPh}_2)$  を黄色粉末として得た (80%)。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  19.89 (疑似クォーテット=二個の重複トリプレット, 1H,  $\text{Os}=\text{CH}$ ,  $J_{\text{HH}}=10.2\text{ Hz}$ )。  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4.98 (s)。

#### 16. 下記の構造の化合物の合成

【0108】

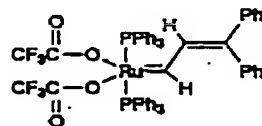
【化29】

(d, 1H),  $\text{CH}=\text{CPh}_2$ ,  $J_{\text{HH}}=11.2\text{ Hz}$ )。  $^{31}\text{P}$  NMR (2:2:1  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{C}_6\text{D}_6$ : THF- $d_6$ ):  $\delta$  29.4。  $^{19}\text{F}$  NMR (2:2:1  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{C}_6\text{D}_6$ : THF- $d_6$ ):  $\delta$  75.8。

#### 17. 下記の化合物の下記の構造合成

【0110】

【化30】



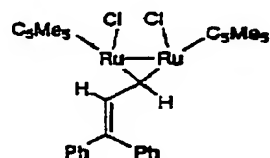
【0111】窒素で満たしたドライボックス中で、磁気攪拌子を備えた50mLのSchlenkフラスコに  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  ( $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$ ) (100mg, 0.11mmol) を装填した。塩化メチレン (10mL) を加えてこの錯体を溶解した。  $\text{AgCF}_3\text{CO}_2$  (49.8mg, 2当量) を10mLの丸底フラスコに計り取り4mLのTHFで溶解した。両方のフラ

スコにゴムの膜でふたをし、ボックスから取り出した。Schlenkフラスコをアルゴン雰囲気下におき、 $\text{AgCF}_3\text{CO}_2$ 溶液を5分間かけてこのルテニウム化合物の溶液に、攪拌しながら気密のシリンジを介して滴下した。添加が終了すると反応混合物中に多量の沈殿が生じ、溶液は黄緑の蛍光色に変わった。上澄みをカニユーレフィルターを用いて、アルゴン雰囲気下で別の50 mLのSchlenkフラスコに移した。その後真空中で溶媒を除去し、ペンタン(10 mL)で洗浄することにより、上記の化合物を緑色固体粉末として得た。収率102 mg (87%)。 $^1\text{H NMR}$  (2:2:1  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : $\text{C}_6\text{D}_6$ :THF- $d_6$ ):  $\delta$  19.23 (dt, わずかに重なり合う)  $\text{Ru}=\text{CH}$ ,  $J_{\text{HH}}=11.5 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{PH}}=5.4 \text{ Hz}$ , 8.07 (d, 1H,  $\text{CH}=\text{CPh}_2$ ,  $J_{\text{HH}}=11.5 \text{ Hz}$ )。 $^{31}\text{P NMR}$  (2:2:1  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : $\text{C}_6\text{D}_6$ :THF- $d_6$ ):  $\delta$  28.6。 $^{19}\text{F NMR}$  (2:2:1  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : $\text{C}_6\text{D}_6$ :THF- $d_6$ ):  $\delta$  75.7。

#### 18. 下記の構造の化合物の合成

【0112】

【化31】



【0113】 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}]_2$ と3,3-ジフェニルシクロプロペンの反応を窒素雰囲気の下で行った。 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}]_2$ (100 mg, 0.092 mmol)を10 mLのテトラヒドロフランに溶解した。この溶液に3,3-ジフェニルシクロプロペン(350 mg, 1.82 mmol)を添加した。得られた溶液を室温で1時間攪拌した。石油エーテル(10 mL)を反応混合物へ添加した。反応液をさらに30分間攪拌し、その後揮発性成分をすべて反応混合物から真空中で除去した。粗生成物をジエチルエーテルで抽出し、揮発性物質を真空中で濾液より除去し暗色の油性の固体を得た。粗生成物をさらに石油エーテルで抽出し、揮発性物質を真空中で濾液より除去し、黒っぽい暗赤茶色の油状物質を得た。石油エーテルから $-40^\circ\text{C}$ で再結晶し、暗色の結晶を得た。この生成物のNMRスペクトルは式 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{RuCl}]_2$ ( $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$ )と一致した。

#### 19. 実施例14の化合物を使用したノルボルネンの重合

$(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$ は $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ の1:8の混合物中でのノルボルネンの重合を室温で触媒し、ポリノルボルネンを生じる。生長するカルベンの $\text{H}\alpha$ に起因して、新しい信号が $^1\text{H N}$

MR分光分析において17.79 ppmで観察された。この物質の同定と安定性の確認を2,3-ジジウテロノルボルネンおよびバープロティオノルボルネンを用いてブロックポリマーを調製することによって行った。この新しいカルベン信号は2,3-ジジウテロノルボルネンをこの生長する化学種に添加すると消失したが、バープロティオノルボルネンを第三のブロックに加えると再度現れた。

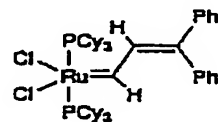
#### 20. 実施例18の化合物を用いるノルボルネンの重合

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{RuCl}]_2$ ( $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$ )(14 mg, 0.030 mmol)を窒素雰囲気の下で1 mLの過重水素化トルエンに溶解した。これにノルボルネン(109 mg, 1.16 mmol)を加えた。反応混合物はノルボルネンが重合するにつれ数分間で粘性を持った。室温で20時間後に反応混合物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを取ったところ、ポリノルボルネンと未反応ノルボルネンモノマーを82:12で示した。

#### 21. 下記の構造の化合物の合成

【0114】

【化32】



【0115】典型的な反応において、窒素で満たしたドライボックス中で、磁気攪拌子を備えた100 mLのSchlenkフラスコに $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$ (3.624 g, 4.08 mmol)および $\text{PCy}_3$ (2.4 g, 2.1当量)を装填した。塩化メチレン(60 mL)を加えてこの混合物を溶解した。反応フラスコにストッパーで栓をし、ドライボックスから取り出し、アルゴン下で一晩攪拌したところ、反応混合物は赤色を呈した。この反応混合物をアルゴン下で別のSchlenkフラスコにカニユーレで濾過して取った。赤色の濾液を真空中約15 mLまで濃縮した。ついで激しく攪拌しながら、ペンタン(60 mL)をゆっくりとこの混合物にカニユーレを介して加えた。約40 mLのペンタンを加えると、殆ど出発物質からなる緑の綿状の固体がこの溶液から分離し始める。赤い上澄みを速やかに別のSchlenkフラスコに、カニユーレ濾過を介して移し、真空中で蒸発乾固した。得られた赤い固体をペンタンで洗浄(3×40 mL)した。すべてのホスフィン副生成物を完全に確実に除去するため、各洗浄操作においては、室温で少なくとも30分攪拌をおこなってから上澄みをカニユーレ濾過により取り出した。得られた固体を真空中で一晩乾燥し、3.39 g(約90%)の $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$ を赤色の粉末として得た。

【0116】本発明は上記で詳細した好ましい態様と実施例により開示されているが、これらの実施例に限定されるのではなく、説明の意味で用いられており、本発明の範囲を逸脱せずに変更を加えることは当該分野の技術\*

\*を持つものであれば簡単に行えることが予期され、かかる変更は本願の特許請求の範囲に包含されることが意図される。

---

フロントページの続き

(72)発明者   ンギュイエン、ソンビン   ティー、  
              アメリカ合衆国、91125   カリフォルニア  
              州   バサデナ、モシャージョーゲンセン  
              ハウス   #103